

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046447**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.03.14

(51) Int. Cl. **H01L 21/203** (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01)

(21) Номер заявки
202292290

(22) Дата подачи заявки
2022.09.06

(54) **СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ТОНКОПЛЁНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ, ЛЕГИРОВАННОЙ БОРОМ**

(31) **2021126425**

(32) **2021.09.08**

(33) **RU**

(43) **2023.03.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ
"НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
НИЖЕГОРОДСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И.
ЛОБАЧЕВСКОГО" (RU)**

(72) Изобретатель:

**Титова Анастасия Михайловна,
Шенгуров Владимир Геннадьевич,
Денисов Сергей Александрович,
Чалков Вадим Юрьевич, Алябина
Наталья Алексеевна, Филатов
Дмитрий Олегович (RU)**

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(56) **ШЕНГУРОВ В.Г. и др. Легирование бором гетероструктур $Si_{1-x}Ge_x/Si$ в процессе сублимации кремния в среде германа, Письма в ЖТФ, 2011, том 37, вып.13, с. 24-30**

RU-C1-2473148

RU-C1-2511279

US-A1-20050186750

ШЕНГУРОВ В.Г. и др. Выращивание методом молекулярно-лучевой эпитаксии кремниевых слоёв n-типа проводимости на сильно легированных бором подложках, ФТП, 2009, том 43, вып.2, с. 193-196

(57) Изобретение относится к технологии эпитаксии легированных слоёв германия, на сочетании в одной вакуумной камере одновременного осаждения на легированной бором кремниевой подложке германия и диффузии бора в растущий слой германия из приповерхностной области подложки, что используется для производства полупроводниковых структур. Технический результат изобретения - стабильное обеспечение заданных степеней легирования бором выращиваемого на изготовленной из легированного бором кремния подложке слоя монокристаллического германия при отсутствии дефектов роста в интервале степеней легирования, при сочетании в одной вакуумной камере восстановления германия из германа в присутствии нагревательного элемента, резистивно нагреваемого и изготовленного из тугоплавкого металла типа тантала, а также повышение технологичности осуществления предлагаемого способа в результате обеспечения последующего эпитаксиального выращивания на поверхности таких подложек слоя германия с одновременным диффузионным поступлением атомарного бора в зону указанного роста с поверхностей этих подложек в одной вакуумной камере в соответствии с чередованием операций единого технологического цикла.

B1

046447

046447

B1

Изобретение относится к технологии эпитаксии легированных слоёв германия, основанной на сочетании в одной вакуумной камере одновременных осаждения на легированной бором кремниевой подложке германия из германа и диффузии бора в растущий слой германия из приповерхностной области этой подложки, и может быть использовано для производства полупроводниковых структур.

Известна технология эпитаксии легированного бором германия, восстанавливаемого для увеличения скорости эпитаксии из его газовой галогенидной (хлоридной или гидридной) фазы в сочетании с одновременным восстановлением легирующего элемента (атомов элементов III и V групп Периодической системы, в том числе бора) из его галогенидной фазы (см., например, описание изобретения "Способ эпитаксиального выращивания слоёв полупроводниковых материалов" по авторскому свидетельству СССР № 202331, Н01L, 1968), которая из-за неустойчивости газофазного процесса восстановления легирующего элемента характеризуется низкой стабильностью заданной степени легирования и недостаточно высоким совершенством формируемой микроструктуры растущего слоя легированного германия.

Известна технология эпитаксии легированных бором слоёв $Si_{1-x}Ge_x$, основанная на сочетании в одной вакуумной камере одновременных осаждения германия из германа и сублимации кремния с легирующим элементом - бором с поверхности расположенного рядом с указанным нагревательным элементом источника легированного бором кремния, разогретого электрическим током до $1380^{\circ}C$ (см. статью Шенгурова В.Г. и др. "Легирование бором гетероструктур $Si_{1-x}Ge_x$ в процессе сублимации кремния в среде германа" - Письма в ЖТФ. 2011, т. 37, в. 13, с. 24-30), которая обеспечивает сублимацией кремниевого легированного бором источника в среде германа выращивание при низких температурах (при температуре подложки - $500^{\circ}C$) гетероструктуры $Si_{1-x}Ge_x:B/Si(100)$ с резкими профилями легирования. Однако в этой технологии не предусмотрена возможность легирования бором отдельного слоя германия.

В связи с отсутствием источников информации со сведениями о вакуумном эпитаксиальном выращивании легированных бором слоёв германия на основе сочетания его восстановления из германа в присутствии нагревательного элемента, резистивно нагреваемого (нагреваемого в результате пропускания через него электрического тока) и изготовленного из тугоплавкого металла типа тантала, и поступления легирующего элемента - бора в зону роста указанных слоёв германия с поверхности подложки, необходимых для их корректного сравнения с заявляемым способом на основе сходства физических механизмов легирования, заявителем выбрана форма раскрытия сущности заявляемого изобретения в предлагаемых описании и формуле указанного изобретения - без прототипа.

Технический результат от использования предлагаемого изобретения - стабильное обеспечение заданных степеней легирования бором выращиваемого на изготовленной из легированного бором кремния подложке слоя монокристаллического германия при отсутствии дефектов указанного роста в широком интервале степеней легирования на основе сочетания в одной вакуумной камере восстановления германия из германа в присутствии нагревательного элемента, резистивно нагреваемого и изготовленного из тугоплавкого металла типа тантала, и поступления легирующего элемента - бора в зону роста указанного слоя германия с поверхности нагреваемой указанной подложки и одновременное обеспечение возможности технологичного накопления атомарного бора под указанной поверхностью в результате предварительного вакуумного отжига этой подложки, а также повышение технологичности осуществления предлагаемого способа в результате обеспечения возможности последующего (после указанного вакуумного отжига) эпитаксиального выращивания на поверхности таких подложек слоя германия с одновременным диффузионным поступлением атомарного бора в зону указанного роста с поверхностей этих подложек в одной вакуумной камере в соответствии с чередованием операций единого технологического цикла.

Для достижения указанного технического результата предлагается способ изготовления эпитаксиальной тонкоплёночной германиевой структуры, легированной бором, путём формирования в вакуумной камере направляемого на подложку атомарного потока, образующегося из германия, восстанавливаемого из газовой фазы при высокой температуре, и обеспечения одновременного с ростом слоя монокристаллического германия на поверхности подложки диффузионного поступления атомарного бора в зону указанного роста с поверхности этой подложки, характеризующийся тем, что перед изложенным эпитаксиальным выращиванием слоя германия подложку, изготовленную из легированного бором кремния, подвергают вакуумному отжигу при температуре, выбираемой из интервала $1000-1300^{\circ}C$, в течение 10-60 мин для испарительного диффузионного накопления атомарного бора в приповерхностной области кремниевого материала этой подложки, после чего предлагаемое выращивание ведут путём формирования при высоком вакууме направляемого на эту предварительно подвергнутую указанному отжигу подложку атомарного потока, образующегося из германия, восстанавливаемого из германа в присутствии нагревательного элемента, изготовленного из тугоплавкого металла типа тантала, резистивно нагреваемого при температуре указанного нагревательного элемента $1300-1550^{\circ}C$, при одновременном диффузионном поступлении в упомянутую ростовую зону атомарного бора с поверхности нагреваемой при $300-400^{\circ}C$ этой же подложки с предварительно диффузионно накопленным под её поверхностью указанным образом атомарным бором, причём степень легирования бором кремниевого материала подложки и температуру вакуумного отжига указанной подложки из указанного температурного интервала выбирают в зависимости от требуемой степени легирования бором растущего слоя германия.

Для получения высокостабильного по отсутствию дефектов роста слоя Ge-B в изложенных ниже

примерах приведены проведения предлагаемого способа.

Для повышения технологичности предлагаемого способа предварительный вакуумный отжиг кремниевой подложки, легированной бором, и последующее эпитаксиальное выращивание на её поверхности слоя монокристаллического германия с одновременным диффузионным поступлением атомарного бора в зону роста указанного германия с поверхности этой подложки ведут в одной вакуумной камере в соответствии с чередованием операций единого технологического цикла.

На фигуре показана микроструктура выращенного легированного бором слоя германия в соответствии с предлагаемым способом - снимок поперечного сечения структуры GeB/Si (001) В, выполненный с помощью просвечивающей электронной микроскопией и соответствующий режимным параметрам примера 2.

Предлагаемый способ проводят следующим образом.

Легированные бором кремниевые подложки марки, соответственно КДБ-0,01 и КДБ-0,001, после стандартной химической обработки, обычно используемой в планарной технологии, помещают в вакуумную камеру, которую откачивают до парциального давления порядка 10^{-9} Торр и для испарительного диффузионного накопления атомарного бора в приповерхностных областях кремниевого материала этих подложек (в нижеуказанных примерах максимальная концентрация указанного атомарного бора величина составила порядка 10^{21} ат/см³) подвергают вакуумному отжигу, нагревая, соответственно до температуры, выбираемой из интервала 1100-1300°C, и в течение времени в рамках интервала 10-60 мин выдерживая при указанной температуре в вакуумной камере и удаляя одновременно покрывающую их окисную плёнку.

Затем, одновременно проводят при относительно пониженном (за счёт напуска моногермана в вакуумную камеру) высоком вакууме (порядка 10^{-4} Торр) осаждение германия на рабочую поверхность кремниевой подложки путём пиролиза моногермана в присутствии резистивно нагреваемой при высокой температуре (1300-1550°C) танталовой полоски, расположенной на расстоянии - от 3 до 5 см от подложки, одновременно обеспечивая диффузионное поступление в германиевую ростовую зону атомарного бора с поверхности этой же подложки, нагреваемой для этого при 300-400°C.

Стабильность заданных степеней легирования бором выращиваемого на изготовленной из легированного бором кремния подложке слоя монокристаллического германия при отсутствии дефектов указанного роста в широком интервале степеней легирования в пределах предлагаемых режимных параметров получила экспериментальное подтверждение на статистическом уровне - 88%.

В следующих примерах, подтверждающих достижение технического результата предлагаемого способа, для получения высокостабильного по отсутствию дефектов роста слоя Ge-B (см. на фигуре совершенную микроструктуру выращенного легированного бором слоя германия, соответствующую примеру 2) при концентрациях бора (пример 1) (N) 2×10^{17} , (пример 2) 3.5×10^{17} и (пример 3) 10^{18} ат/см³ (определены на основе данных холловских измерений) предварительно подложки, изготовленные из кремния, содержащего бор в пределах легирования, задаваемого кремнием марки, соответственно указанным для выращиваемого слоя Ge-B первым двум концентрациям бора - КДБ-0,01 и третьей концентрации бора - КДБ-0,001, подвергают вакуумному отжигу при парциальном давлении 5×10^{-9} Торр и температуре ($T_{отж}$), соответственно 1200 и 1100°C при марке кремния подложки КДБ-0,01 и 1300°C при марке кремния подложки КДБ-0,001, в течение ($t_{отж}$), соответственно для указанных подложек 10, 10 и 60 мин, после чего предлагаемое выращивание ведут путём формирования при парциальном давлении (p_{GeH4}) 4×10^{-4} Торр направляемого на эти предварительно подвергнутые указанным отжигам подложки с ориентацией структуры Si (100) атомарного потока германия, восстанавливаемого из моногермана в присутствии танталовой полоски, резистивно нагреваемой при температуре ($T_{та}$) указанной полоски 1450°C, при одновременном диффузионном поступлении атомарного бора с поверхностями нагреваемых при (T_s) 300°C этих же подложек, с предварительно диффузионно накопленным под их поверхностями в результате указанных отжигов атомарным бором, в зону роста на них слоя монокристаллического германия толщиной (d) 0,3 мкм.

При этом превышение 400°C - температуры нагрева подложек приводит к появлению дефектов роста выращиваемого легированного бором слоя монокристаллического германия, а выход температуры нагрева подложек за оптимальную низкую граничную величину 300 до 250°C вызывает падение степени легирования бором на 15-20%.

Увеличение температуры отжига выше 1300°C приводит к плавлению подложек, а уменьшение температуры отжига ниже 1000°C - к увеличению времени предростовой подготовки, что снижает эффективность удаления окисла и загрязнений с подложки. Температурный режим был подобран экспериментально и является оптимальным при осуществлении предлагаемого способа.

Временные интервалы были определены в соответствии с оптимальными параметрами накопления бора в приповерхностной области кремниевой подложки. Вакуумный отжиг менее 10 мин не способствует накоплению бора в приповерхностной области, снижая его концентрацию на несколько порядков. К моменту времени 60 мин концентрация бора, накопленная в приповерхностной области, выходит на стационарное значение, т.н. плато. В связи с этим отжиг более 60 мин приводит к увеличению времени

предварительной подготовки подложки, и не приводит к ещё большему накоплению примеси.

На фигуре на границе раздела Ge-B/SiB видны дислокации несоответствия. Область нахождения протяжённых дислокаций также ограничена вблизи этой границы Si-Ge. Резкая граница между двумя слоями, а также то, что прорастающие дислокации находятся только вблизи границы раздела слоёв свидетельствуют о высоком качестве эпитаксиального слоя Ge-B. Непосредственно в эпитаксиальном слое дефектов практически не наблюдается. Плотность прорастающих дислокаций, измеренная методом ямок травления, составляет $(3-6) \times 10^5 \text{ см}^{-2}$, что на 1,5-2 порядка величины ниже, чем в структурах, выращенных методом газовой эпитаксии (см. статью на англ. яз авторов Y.H. Tan, C.Stan "Single-Crystalline $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x=0.5\sim 1$) Thin Films on Si (001) with Low Threading Dislocation Density Prepared by Low Temperature Molecular Beam Epitaxy". ThinSolidFilms. 2012, v. 520, p. 2711).

Экспериментальные данные, приведённые в примерах 4-6, подтверждают контролируемое влияние степени легирования бором кремниевого материала подложки и температуры вакуумного отжига указанной подложки из указанного температурного интервала на степень легирования бором растущего слоя германия.

Пример 4.

Подложка: КДБ-0,001(100).

Технологические параметры: $T_{\text{отж}}=1100^\circ\text{C}$, $t_{\text{отж}}=10$ мин.

Выращивали слой Ge-B $d=0,5$ мкм при $T_S=350^\circ\text{C}$, (время выращивания) $t=60$ мин, $T_{\text{Ta}}=1400^\circ\text{C}$, $p_{\text{GeH}_4}=4 \times 10^{-4}$ Торр.

Проведены измерения $N(x)$ методом C-V профилометрии. Слой Ge-B p-типа состоял из двух областей.

В первой приповерхностной области $N=1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $x=0-0.21$ мкм. Во второй области (более дальней) $N=1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $x=0.21-0.45$ мкм. Эта область граничила с подложкой.

Пример 5.

Подложка: КДБ-0,001(100).

Технологические параметры: $T_{\text{отж}}=1200^\circ\text{C}$, $t_{\text{отж}}=10$ мин.

Выращивали слой Ge-B $d=0,4$ мкм при $T_S=350^\circ\text{C}$, (время выращивания) $t=60$ мин, $T_{\text{Ta}}=1400^\circ\text{C}$, $p_{\text{GeH}_4}=4 \times 10^{-4}$ Торр.

Проведены измерения $N(x)$ методом C-V профилометрии. Слой Ge-B p-типа состоял из двух областей.

В первой приповерхностной области $N=1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $x=0-0.2$ мкм. Во второй области (более дальней) $N=3 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при $x=0.2-0.4$ мкм. Эта область граничила с подложкой.

Пример 6.

Подложка: КДБ-0,01(100).

Технологические параметры: $T_{\text{отж}}=1200^\circ\text{C}$, $t_{\text{отж}}=10$ мин.

Выращивали слой Ge-B $d=0,4$ мкм при $T_S=350^\circ\text{C}$, (время выращивания) $t=60$ мин, $T_{\text{Ta}}=1400^\circ\text{C}$, $p_{\text{GeH}_4}=4 \times 10^{-4}$ Торр.

Проведены измерения $N(x)$ методом C-V профилометрии. Слой Ge-B p-типа состоял из двух областей.

В первой приповерхностной области $N=1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при $x=0-0.2$ мкм. Во второй области (более дальней) $N=6 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при $x=0.2-0.4$ мкм. Эта область граничила с подложкой.

Дополнительно было исследовано распределение атомов бора в приповерхностной области подложки после её отжига в вакууме. Установлено, что после отжига в приповерхностной области Si(001)В подложки наблюдается накопление атомов бора. Основной причиной накопления бора является более низкая, чем у кремния, скорость испарения. Ввиду отсутствия прямых сведений о скоростях испарения легирующих элементов из кремния в качестве критерия поведения легирующего элемента обычно берут соотношение давления паров легирующего элемента и кремния. Очевидно, что ожидать накопления можно только для того легирующего элемента, давление паров которого при температуре отжига значительно ниже давления паров кремния. Среди основных легирующих электрически активных в кремнии элементов этим качеством обладает только бор (В).

Средняя измеренная методом C-V-профилометрии концентрация дырок в эпитаксиальном слое Ge-B составляла $\sim 1,5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Как показали исследования, отжиг в вакууме приводит к накоплению бора в приповерхностном слое кремниевой подложки. Причём поверхностная концентрация их на 1-2 порядка превышает исходную. В случае высокой концентрации (выше $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) бора, отжиг может привести к его накоплению в приповерхностном слое до предела растворимости.

Таким образом, предлагаемый способ характеризуется повышенными стабильностью и технологичностью в реализации при вакуумном выращивании из моногермана слоя монокристаллического германия на поверхности кремниевой подложки с предварительно диффузионно накопленным приповерхностным атомарным бором, диффузионно поступающим в зону роста указанного слоя при чередовании проведения указанных диффузионных накопления и поступления атомарного бора в одной вакуумной

камере.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ изготовления эпитаксиальной тонкоплёночной германиевой структуры, легированной бором, путём формирования в вакуумной камере направляемого на подложку атомарного потока, образующегося из германия, восстанавливаемого из газовой фазы при высокой температуре, и обеспечения одновременного с ростом слоя монокристаллического германия на поверхности подложки диффузионного поступления атомарного бора в зону указанного роста с поверхности этой подложки, характеризующийся тем, что перед изложенным эпитаксиальным выращиванием слоя германия подложку, изготовленную из легированного бором кремния, подвергают вакуумному отжигу при температуре, выбираемой из интервала 1000-1300°C, в течение 10-60 мин для испарительного диффузионного накопления атомарного бора в приповерхностной области кремниевого материала этой подложки, после чего предлагаемое выращивание ведут путём формирования при высоком вакууме направляемого на эту предварительно подвергнутую указанному отжигу подложку атомарного потока, образующегося из германия, восстанавливаемого из германа в присутствии нагревательного элемента, изготовленного из тугоплавкого металла типа тантала, резистивно нагреваемого при температуре указанного нагревательного элемента 1300-1550°C, при одновременном диффузионном поступлении в упомянутую ростовую зону атомарного бора с поверхности нагреваемой при 300-400°C этой же подложки с предварительно диффузионно накопленным под её поверхностью указанным образом атомарным бором, причём степень легирования бором кремниевого материала подложки и температуру вакуумного отжига указанной подложки из указанного температурного интервала выбирают в зависимости от требуемой степени легирования бором растущего слоя германия.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что для получения высокостабильного по отсутствию дефектов роста слоя Ge-B при концентрациях бора 2×10^{17} , $3,5 \times 10^{17}$ и 10^{18} ат/см³ предварительно подложки, изготовленные из кремния, содержащего бор в пределах легирования, задаваемого кремнием марки, соответственно указанным для выращиваемого слоя Ge-B первым двум концентрациям бора - КДБ-0,01 и третьей концентрации бора - КДБ-0,001, подвергают вакуумному отжигу при парциальном давлении 5×10^{-9} Торр и температуре соответственно 1200 и 1100°C при марке кремния подложки КДБ-0,01 и 1300°C при марке кремния подложки КДБ-0,001, в течение соответственно для указанных подложек 10, 10 и 60 мин, после чего предлагаемое выращивание ведут путём формирования при парциальном давлении 4×10^{-4} Торр направляемого на эти предварительно подвергнутые указанным отжигам подложки с ориентацией структуры Si (100) атомарного потока германия, восстанавливаемого из моногермана в присутствии танталовой полоски, резистивно нагреваемой при температуре указанной полоски 1450°C, при одновременном диффузионном поступлении атомарного бора с поверхностей нагреваемых при 300°C этих же подложек, с предварительно диффузионно накопленным под их поверхностями в результате указанных отжигов атомарным бором, в зону роста на них слоя монокристаллического германия толщиной 0,3 мкм.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что предлагаемые предварительный вакуумный отжиг кремниевой подложки, легированной бором, и последующее эпитаксиальное выращивание на её поверхности слоя монокристаллического германия с одновременным диффузионным поступлением атомарного бора в зону роста указанного германия с поверхности этой подложки ведут в одной вакуумной камере в соответствии с чередованием операций единого технологического цикла.

